

#5

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of

Moriyuki TSUBONIWA, et al.

Appln. No.: 09/992,013

Group Art Unit: 1755

Confirmation No.: 5840

Examiner: Not yet designated

Filed: November 26, 2001

February 13, 2002

For: RESIN COMPOSITION AND CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING
COMPOSITION

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

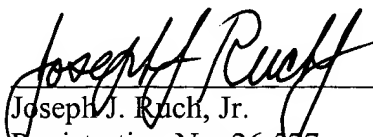
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860


Joseph J. Rich, Jr.
Registration No. 26,597

Enclosures: Japan 2000-358901

Date: February 13, 2002

RECEIVED
FEB 15 2002
TC 1700



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-358901

出 願 人

Applicant(s):

日本ペイント株式会社

RECEIVED

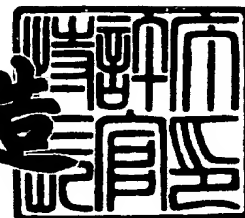
FEB 15 2002

TC 1700

2001年12月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3107052

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-00211

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/44

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 坪庭 章介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 藤井 基樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 川上 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 国分 孝幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 坂本 裕之

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物及びカチオン電着塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂（A）及び樹脂（B）を構成成分として含む樹脂組成物であって、

前記樹脂（A）は、数平均分子量 1 0 0 0 ～ 3 5 0 0 0 であり、下記（A 1）並びに（A 2）：

（A 1）ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリオール

（A 2）前記（A 1）と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、アルコール、並びに、これらの混合物との反応によって得られるポリマー

からなる群より選択される少なくとも 1 つであって、

前記樹脂（B）は、分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基を有するものである

ことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 樹脂（A）は、不飽和官能基を有するものである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 樹脂（A）は、不飽和官能基の導入源として、ポリブタジエン誘導体を用いるものである請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 樹脂（A）は、不飽和官能基の導入源として、不飽和三重結合を有する化合物を用い、前記不飽和三重結合を有する化合物は、得られる樹脂（A）の固形分中に 1 ～ 5 0 重量%で用いるものである請求項 2 又は 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂（A）は、樹脂（A）及び樹脂（B）の樹脂固形分総量に基づいて、5 ～ 8 0 重量%で含まれるものである請求項 1、2、3 又は 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の樹脂組成物を含むカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カチオン電着塗料に好適に使用することができる樹脂組成物に関し、更に詳しくは、カチオン電着塗料に使用して得られる電着塗膜が柔軟性、更に耐インパクト性、耐チップング性等に優れた樹脂組成物、並びに、それを用いたカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

カチオン電着塗装は、複雑な形状を有する被塗物であっても細部にまで塗装を施すことができ、自動的かつ連続的に塗装することができるので、自動車車体等の大型で複雑な形状を有し、高い防錆性が要求される被塗物の下塗り塗装方法として汎用されている。また、他の塗装方法と比較して、塗料の使用効率が極めて高いことから経済的であり、工業的な塗装方法として広く普及している。

【0003】

カチオン電着塗装は、カチオン電着塗料組成物中に被塗物を陰極として浸漬させ、電圧を印加することにより行われる。この塗装の過程における皮膜の析出は電気化学的な反応によるものであり、電圧の印加により、被塗物表面に析出した皮膜は絶縁性を有するので、塗装過程において、皮膜の析出が進行して析出膜の膜厚が増加するのに従い、膜厚の増加に比例して、皮膜の電気抵抗は大きくなる。その結果、当該部位への塗料の析出は低下し、代わって未析出部位への皮膜の析出が始まる。このようにして、順次未被着部分に塗料エマルジョン粒子が被着して塗装を完成させる。本明細書中、被塗物の未被着部位に皮膜が順次形成されることをつきまわり性という。

【0004】

このようなカチオン電着塗装は、通常は下塗り塗装に使用され、防錆等を主目的として行われることから、複雑な構造を有する被塗物であっても、すべての部分

でその皮膜の膜厚を所定値以上にする必要がある。このため、充分なつきまわり性の確保が求められる。

【0005】

つきまわり性に優れたカチオン電着塗料としては、例えば、W098/03701号公報には、分子内にエチニル基やニトリル基等の三重結合を含有する基体樹脂からなるカチオン電着塗料組成物が開示されている。

【0006】

一方、自動車等の被塗物に形成される塗膜においては、走行中に発生する砂粒や小石等との衝突による損傷から十分に保護される必要があり、所謂、耐衝撃性の向上を図ることが不可欠である。耐衝撃性を向上させるためには、上塗り塗膜や中塗り塗膜の物性を向上させることが通常行われている。しかしながら、このような方法のみでは、かならずしも十分に耐衝撃性の向上を図ることができない。塗膜は、一般には、複数の積層塗膜から構成されており、従って、塗膜全体として耐衝撃性の向上を図ることが必要である。特に、電着塗膜の物性を改善して塗膜全体としての耐衝撃性の向上を図ることができたなら、従来の耐衝撃性に関する技術と組み合わせることにより、飛躍的に塗膜の耐衝撃性を改善することができる可能性がある。

【0007】

特開2000-38527号公報には、エポキシ樹脂を骨格とする樹脂であって、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含む炭素数8～24の脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基を有する樹脂からなるカチオン電着塗料用樹脂組成物が開示されている。これは、耐衝撃性を向上させることを目的として、樹脂中に、アマニ油等の炭化水素化合物等に由来する、不飽和二重結合を鎖中に含む炭素数8～24の脂肪族炭化水素基を含有させるものである。

【0008】

しかし、骨格部分であるエポキシ樹脂として、剛直な構造を持ち強度、耐食性等に優れるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が使用できるものの、このものは、得られる塗膜の柔軟性、ひいては耐衝撃性に欠ける原因となる。また、エポキシ樹脂中のエポキシ基に由来する水酸基部分は優れた密着性を有し、プロパル

ギル基は、優れた非揮散型の硬化官能基であるが、これらは、塗膜の親水性を上げ、水遮断性を下げ、防食性に欠ける原因となるものであった。

従って、得られる塗膜の耐衝撃性及び防食性の両方を兼ね備えたものとしては、不十分であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の現状に鑑みて、つきまわり性及び得られる塗膜の防食性に優れるとともに、塗膜の耐衝撃性にも優れた樹脂組成物、及び、これを含むカチオン電着塗料組成物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、柔軟で疎水的な構造を有する樹脂（A）をコアとし、つきまわり性に優れたスルホニウム基及びプロパルギル基を有する樹脂（B）をシェルとすることによって、優れたつきまわり性及び塗膜の防食性を維持しつつ、塗膜の耐衝撃性及び耐チップング性を向上することができることを見だし、本発明を完成した。

更に、コアに用いる樹脂（A）の主鎖の性能によっては、耐油ハジキ性、防食性、硬化性、加工性、密着性等を更に向上することができることもわかった。従って、要求される用途に応じて、コアに用いる樹脂（A）を選択することができる。

【0011】

即ち、本発明は、樹脂（A）及び樹脂（B）を構成成分として含む樹脂組成物であって、上記樹脂（A）は、数平均分子量1000～35000であり、下記（A1）並びに（A2）：

（A1）ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリオール

（A2）上記（A1）と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジ

アルキルカーボネート、環状カーボネート、アルコール、並びに、これらの混合物との反応によって得られるポリマー

からなる群より選択される少なくとも1つであって、上記樹脂（B）は、分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基を有するものであることを特徴とする樹脂組成物である。

本発明は、また、上記の樹脂組成物を含むカチオン電着塗料組成物でもある。

以下、本発明を詳述する。

【0012】

本発明の樹脂組成物は、樹脂（A）及び樹脂（B）を構成成分として含むものである。

上記樹脂（A）は、本発明の樹脂組成物において、コア成分となるものであり、柔軟で疎水的な構造を有する。樹脂（A）が構造的に柔軟であるので、得られる塗膜の耐衝撃性及び耐チッピング性を向上させることができ、かつ、疎水的であることから、防食性を向上できる。また、樹脂（B）とコア／シェル構造を形成して、安定なエマルションとすることができる。

【0013】

上記樹脂（A）は、上記（A1）並びに（A2）からなる群より選択される少なくとも1つである。

上記（A1）は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリオールである。

【0014】

上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の酸無水物及び／又はエステル化合物とポリオールとを反応させて得られるものが挙げられる。

【0015】

上記ポリカルボン酸としては、2個以上のカルボキシル基を持つものであれば特に限定されず、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、グルタル酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ブタントリカルボン酸等の飽和低分子脂肪族

ポリカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和低分子脂肪族ポリカルボン酸；ポリブタジエンジカルボン酸、IPU22（岡村製油社製）等の飽和又は不飽和の長鎖ポリカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸等を挙げることができる。上記ポリカルボン酸の酸無水物及び／又はエステル化合物としては特に限定されず、例えば、これらポリカルボン酸の酸無水物、及び／又は、これらポリカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル等のエステル化合物等を挙げることができる。

これらのうち、硬化性や疎水性に優れるので、ポリブタジエンジカルボン酸が好ましく、例えば、NISSO-PB C1000（日本曹達社製）、HYCAR CTB、HYCAR CTBN（以上、宇部興産社製）を使用することができる。

上記ポリカルボン酸は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0016】

上記ポリカルボン酸以外の酸成分として、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノール酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の低分子又は高分子の飽和若しくは不飽和モノカルボン酸を含むことができる。

【0017】

上記ポリオールとしては、2個以上の水酸基を持つものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA及び水添ビスフェノールF等の飽和低分子ポリオール；2-ブチン-1,4-ジオール、2-ブテン-1,4-ジオール等の不飽和低分子ポリオール；ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール等の不飽和高分子ポリオール等を挙げることができる。これらのうち、硬化性や疎水性に優れるので、不飽和基を含有するポリブタジエングリコール及び2-ブチン-1,4-ジオールが好ましく、2-ブチン-1,4-ジオールがより好ましい。

上記ポリブタジエングリコールとしては、例えば、Poly bd R-45H T、Poly bd R-45M（以上、出光石油化学社製）、NISSO-PB G1000、NISSO-PB G2000（以上、日本曹達社製）を挙げることができる。

上記ポリオールは、1種又は2種以上を使用することができる。

【0018】

上記ポリエステルポリオールとしてはまた、ポリカルボン酸とエポキシ化合物との反応物を使用することもできる。上記ポリカルボン酸としては、上述のものを挙げることができる。

上記エポキシ化合物としては、エポキシ基を1以上有するものであれば特に限定されず、例えば、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のモノグリシジル化合物；YDF-170、YDF-803（何れも東都化成社製）、フレップ（東レチオコール社製）、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のエピビスエポキシ樹脂；上記エピビスエポキシ樹脂をジオール、ジチオール、ジカルボン酸、ジアミン等で鎖延長したもの；上記エピビスエポキシ樹脂又は上記鎖延長したものの水素添加物；デナレックスR-45EPT（出光石油化学社製）等のポリブタジエンジグリシジルエーテル等の飽和又は不飽和脂肪族ポリグリシジルエーテル；IPU22G、SB-20G（岡村製油社製）等の高級飽和又は不飽和ポリグリシジレステル等を挙げることができる。

上記カルボン酸、上記エポキシ化合物及び／又はこれらの反応物は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

上記反応物は、その酸価が20以下であることが好ましく、10以下であることが更に好ましい。上記酸価が20を超えると、塗料化の段階での乳化が困難になるおそれがある。

【0019】

上記ポリエーテルポリオールは、例えば、アルキレンオキシド又は複素環式エーテルの開環重合により得られるものを挙げることができる。

上記アルキレンオキシドとしては特に限定されず、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等を挙げることができる。

上記複素環式エーテルとしては特に限定されず、例えば、1, 3-ジオキソラン等の環状アセタル等を挙げることができる。

上記アルキレンオキシド及び／又は上記複素環式エーテルは、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

このようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレンランダムグリコール、ポリ(テトラオキシメチレン)グリコール等を挙げることができ、これらは、1種又は2種以上を使用することができる。

上記ポリエーテルポリオールはまた、ポリオールとポリエポキシ化合物との反応物を使用することもできる。上記ポリオール及び上記ポリエポキシ化合物としては、上述のものを挙げることができる。

【0020】

上記ポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオールとアルキレンジカーボネート等のポリカーボネートとの反応により得られるものが挙げられる。

上記ポリカーボネートポリオールは、耐加水分解性に優れ、通常のエステルに比べて耐水性に優れるので、得られる樹脂組成物の防食性を更に向上することができる。

【0021】

上記ポリカーボネートポリオールとしては特に限定されず、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリエチレンカーボネートジオール等を挙げることができる。

上記ポリカーボネートポリオールは、1種又は2種以上を使用することができる。

【0022】

上記ポリウレタンポリオールは、例えば、ポリオールとポリイソシアナート化合物とを反応させることにより得られるものが挙げられる。上記ポリオールとしては上述のものを挙げることができる。

上記ポリウレタンポリオールは、凝集力が高く、ウレタン官能基が耐加水分解性に優れるので、得られる樹脂組成物の加工性や密着性を更に向上することができる。

る。

【0023】

上記ポリイソシアナート化合物としては特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアナート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、p-フェニレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、1,4-シクロヘキサンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、及び、これらのウレタン化物、カルボジイミド、ウレオチン、2量体、3量体等の変性物を挙げることができる。

上記ポリオール及び／又はポリイソシアナート化合物は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0024】

上記ポリオレフィンポリオールは、例えば、不飽和二重結合を2つ以上有するラジカル重合性単量体の重合体、又は、これらのラジカル重合性単量体とその他のラジカル重合性単量体との共重合体であって、水酸基を2つ以上有するものである。上記ラジカル重合性単量体としては特に限定されず、例えば、ブタジエン、イソブレン、スチレン、メチルスチレン、アクリロニトリル等を挙げることができる。上記ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、上述のポリオールとして例示したポリブタジエングリコール、ポリイソブレングリコール等の不飽和高分子ポリオールを挙げることができる。上記ポリオレフィンポリオールは、反応性、疎水性に優れ、得られる樹脂組成物の硬化性、防食性を更に向上することができるほか、低SP性を有するので、得られる樹脂組成物の耐油ハジキ性を更に向上することができる。

【0025】

上記ポリオレフィンポリオールとしては、特に反応性や疎水性に優れ、得られる樹脂組成物が非常に優れた硬化性、防食性を有するので、ポリブタジエン誘導体を有するものが特に好ましい。上記ポリブタジエン誘導体を有するものとしては特に限定されないが、例えば、上記ポリブタジエングリコールを挙げることができる。

【0026】

上記アクリルポリオールは、例えば、（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体と、水酸基を有するラジカル重合性単量体との共重合により、得られるものである。上記水酸基を有するラジカル重合性単量体としては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール等を挙げることができる。上記（メタ）アクリル酸誘導体及び／又は上記水酸基を有するラジカル重合性単量体は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

【0027】

上記（A1）の製造方法としては、従来から行われている方法に従って行うことができ、上述した各市販品を使用することも可能である。上記（A1）は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0028】

上記（A2）は、上記（A1）と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、アルコール、並びに、これらの混合物との反応によって得られるポリマーである。

【0029】

上記イソシアナート基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリイソシアナート化合物の他、例えば、ヘキシルイソシアナート、フェニルイソシアナート等のモノイソシアナート化合物等を挙げることができる。

上記カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記飽和又は不飽和のモノ又はポリカルボン酸を挙げることができる。

【0030】

上記エポキシ基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリエポキシ化合物の他、例えば、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のモノエポキシ化合物を挙げることができる。

上記ジアルキルカーボネートとしては特に限定されず、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を挙げることができる。

【0031】

上記環状カーボネートとしては特に限定されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

上記アルコールとしては特に限定されず、例えば、上述のポリオールその他、メタノール、エタノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール等の飽和又は不飽和モノアルコールを挙げることができる。

【0032】

上記化合物又はこれらの混合物と上記（A1）との反応としては特に限定されず、例えば、上記化合物及び上記（A1）の双方を少しでも溶解することができる溶剤にこれらを溶かし、必要に応じて加熱下で、触媒やその他の添加剤を混合して攪拌しながら反応させる方法等をとることができる。

上記（A2）については、その原料である（A1）の全てを反応させずに（A1）が一部残っている状態であっても、本発明の樹脂（A）として使用することができる。

【0033】

本発明において、上記樹脂（A）としては、樹脂（B）と有効な反応をし得る官能基を有するものを使用することが好ましい。上記官能基によって、樹脂（B）との反応性及び硬化性を向上することができ、強固な塗膜を形成することができ、また、防食性も向上することができる。

【0034】

上記官能基としては、不飽和官能基が好ましい。上記樹脂（A）が不飽和官能基を有するものである場合には、得られる樹脂組成物の硬化性、防食性を更に向上することができる。

上記不飽和官能基の導入源としては特に限定されず、例えば、上記化合物群のうち、不飽和官能基を有する化合物を使用することができるが、好ましくは、ポリジエン誘導体及び／又は不飽和三重結合を有する化合物を用いる。

【0035】

上記ポリジエン誘導体としては、特に限定されないが、上記のように樹脂組成物の硬化性、防食性を一層向上することができるので、ポリブタジエン誘導体が、より好ましい。

【0036】

上記不飽和三重結合を有する化合物としては、炭素-炭素三重結合を有するものであれば特に限定されないが、特に主樹脂との反応性、相溶性が良好であり、得られる樹脂組成物の硬化性を一層向上することができるので、プロパルギルアルコール、2-ブチン-1, 4-ジオールがより好ましい。

【0037】

上記不飽和三重結合を有する化合物は、得られる樹脂(A)の固形分重量中に1~50重量%で用いることができる。得られる樹脂(A)の固形分重量に対する上記不飽和官能基の導入源の含有量が、1重量%未満であると、これらを導入することによる効果が十分に得られず、50重量%を超えると、樹脂(A)の親水性が高くなりすぎ、得られる塗膜の水遮断性を下げ、防食性に欠ける場合がある。好ましくは、5~50重量%である。

【0038】

上記樹脂(A)は、不飽和結合を有すること等に起因して、硬化性、防食性等に優れた樹脂組成物を得ることができるので、ポリオレフィンポリオール、ポリオレフィンジカルボン酸を用いて得られるポリエステルポリオール、及び/又は、ポリウレタンポリオールであることが特に好ましく、また、2-ブチン-1, 4-ジオールを単量体として使用するものも特に好ましい。

【0039】

上記樹脂(A)は、数平均分子量1000~35000である。上記樹脂(A)の数平均分子量が1000未満であると、カチオン電着塗装の塗装効率が悪くなり、35000を超えると、被塗物表面で良好な皮膜を形成することが困難となる。

【0040】

上記樹脂(A)は、ガラス転移温度が-80~150℃であることが好ましい。

上記ガラス転移温度が -80°C 未満であるものは実質的に調製が困難であり、 150°C を超えると、柔軟性が低くなり、耐チップング性が低下するおそれがある。より好ましくは $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $-50\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

【0041】

上記樹脂(A)は、水酸基価が $2\sim 120\text{mg KOH/g}$ であることが好ましい。上記水酸基が 2mg KOH/g 未満であると、樹脂(B)との相溶性に欠け、硬化性が低下する場合がある。 120mg KOH/g を超えると、親水性が高くなりすぎて塗膜の水遮断性を低下させ、防食性、防錆性が充分ではない場合がある。より好ましくは $2\sim 110\text{mg KOH/g}$ であり、更に好ましくは $2\sim 95\text{mg KOH/g}$ である。

【0042】

上記樹脂(A)の含有量は、上記樹脂(A)及び上記樹脂(B)の樹脂固形分総量の $5\sim 80$ 重量%であることが好ましい。上記樹脂(A)の含有量が上記樹脂固形分総量に対して 5 重量%未満であると、耐インパクト性や耐チップング性等の本発明の樹脂組成物の効果を十分に発揮することができない場合があり、 80 重量%を超えると、上記樹脂(A)と樹脂(B)との相分離が起こり、得られる塗料エマルションが不安定となる場合がある。上記樹脂(A)の樹脂固形分総量に対する含有量は、より好ましくは、 $5\sim 40$ 重量%である。

【0043】

上記樹脂(B)は、本発明の樹脂組成物において、シェル成分となるものである。

上記樹脂(B)は、分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基を有するものである。上記スルホニウム基は、樹脂(B)の水和官能基であり、電着塗装において優れたつきまわり性を発揮する。上記プロパルギル基は、反応性に寄与するものである。

【0044】

上記樹脂(B)は、エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなることが好ましい。上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、エピビスエポキシ樹脂、これ

をジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジリエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等を挙げることができる。これらのうち、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であってもかまわない。

【0045】

上記樹脂（B）の数平均分子量は、500～20000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、カチオン電着塗装の塗装効率が悪くなり、20000を超えると被塗物表面で良好な皮膜を形成することができない。樹脂骨格に応じてより好ましい数平均分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、700～5000であることが、より好ましい。

【0046】

上記スルホニウム基、プロパルギル基は、例えば、上記エポキシ樹脂のエポキシ基を介して、上記樹脂（B）の分子中に導入することができる。

上記樹脂（B）は、更に不飽和二重結合を分子中に有するものであってもよい。上記不飽和二重結合も、例えば、上記エポキシ基を介して、上記樹脂（B）の分子中に導入することができる。

【0047】

上記樹脂（B）は、一分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基及び不飽和二重結合の3種を全て含有していてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、一分子中にスルホニウム基、プロパルギル基又は不飽和二重結合のいずれか一つ若しくは二つを含有していてもよい。この後者の場合にあっては、上記樹脂（B）を構成する樹脂分子全体として、スルホニウム基及びプロパルギル基の両方を含有し、場合により不飽和二重結合をも含有する。すなわち、上記カチオン電着塗料用樹脂組成物は、一般には、エポキシ樹脂を骨格とし、スルホニウム基、プ

ロパルギル基又は不飽和二重結合のうちのいずれか一つ、二つ若しくは三つ以上を有する複数の樹脂分子からなるものであってよい。本明細書中、上記樹脂（B）は、上述の意味においてスルホニウム基、プロパルギル基、及び、場合により不飽和二重結合を含有する。

【 0 0 4 8 】

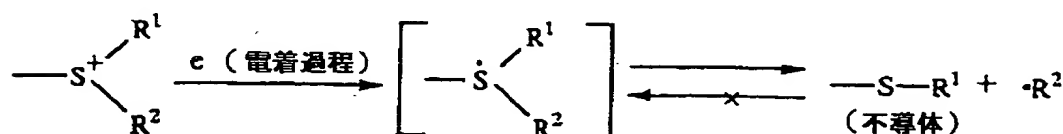
従って、骨格を形成する上記エポキシ樹脂は、その一部が、1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有するものであってよいが、硬化性の観点から、1分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するポリエポキシ樹脂であることが好ましい。このようなものとしては、上に例示したポリエポキシ樹脂等を好適に使用することができる。

【 0 0 4 9 】

上記スルホニウム基は、上記樹脂（B）の水和官能基である。スルホニウム基は、電着塗装過程で一定以上の電圧又は電流が与えられると、以下に示すように電極上で電解還元反応を受けてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化することができる。上記樹脂（B）が高度のつきまわり性を発揮することができるのは、このためであると考えられる。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 】



【 0 0 5 1 】

上記スルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基、プロパルギル基及び不飽和二重結合の含有量の条件を充たした上で、上記樹脂（B）の固形分100gあたり5～400mmolであることが好ましい。5mmol/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮しにくく、また、水和性、浴安定性が悪くなるおそれがある。400mmol/100gを超えると、被塗物表面への皮膜の析出が悪くなる場合がある。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を

設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり5～250mmolであることが好ましく、10～150mmolが更に好ましい。

【0052】

上記プロパルギル基は、脱離物のない硬化系を構成することができる。また、理由は不明であるが、スルホニウム基と併存することにより、樹脂組成物のつきまわり性を一層向上させることができる。

【0053】

上記プロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基、プロパルギル基及び不飽和二重結合の含有量の条件を充足した上で、上記樹脂(B)の固形分100gあたり10～485mmolであることが好ましい。10mmol/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮しにくく、485mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり20～375mmolであることが好ましい。

【0054】

上記不飽和二重結合とは、本明細書中、炭素-炭素二重結合を意味する。不飽和二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。

【0055】

上記不飽和二重結合の含有量は、後述するスルホニウム基、プロパルギル基及び不飽和二重結合の含有量の条件を充たした上で、上記樹脂(B)の固形分100gあたり10～485mmolであることが好ましい。10mmol/100g未満であると、充分な硬化性を発揮しにくく、485mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり20～375mmolであることが好

ましい。

【0056】

上記不飽和二重結合の含有量は、本明細書中、上記不飽和二重結合が導入されたエポキシ基の含有量に該当する量によって表す。すなわち、例えば、長鎖不飽和脂肪酸等の分子内に複数個の不飽和二重結合をもつ分子がエポキシ基に導入された場合であっても、不飽和二重結合の含有量は、上記複数個の不飽和二重結合をもつ分子が導入されたエポキシ基の含有量をもって表すものとする。これは、一つのエポキシ基に複数個の不飽和二重結合を分子内にもつ分子が導入されても、硬化反応に関与するのは、実質的にそのうちの一つの不飽和二重結合のみであると考えられるからである。

【0057】

上記スルホニウム基及び上記プロパルギル基の合計含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり15～500mmolであることが好ましい。15mmol/100g未満であると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれや、充分なつきまわり性が得られない場合がある。500mmol/100gを超えると、被塗物表面への皮膜の析出が悪化したり、充分なつきまわり性が得られないおそれがある。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり20～400mmolであることが、より好ましい。

【0058】

上記樹脂(B)が上記不飽和二重結合を含有する場合には、上記スルホニウム基、上記プロパルギル基及び上記不飽和二重結合の合計含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり500mmol以下であることが好ましい。500mmol/100gを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり400mmol以下であることが、より好ましい。

【0059】

上記樹脂（B）が上記不飽和二重結合を含有する場合に、上記プロパルギル基及び上記不飽和二重結合の合計含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり80～450mmolの範囲内であることが好ましい。80mmol/100g未満であると硬化性が不十分となるおそれがあり、450mmol/100gを超えるとスルホニウム基の含有量が少なくなり、つきまわり性が不十分となるおそれがある。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり100～395mmolであることがより好ましい。

【0060】

上記樹脂（B）には、硬化触媒が導入されていてもよく、例えば、硬化触媒がプロパルギル基とアセチリドを形成しうるものを使用するならば、プロパルギル基の一部がアセチリド化されることにより硬化触媒を樹脂中に導入することが可能である。

【0061】

上記樹脂（B）は、例えば、一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物（a）を反応させて、プロパルギル基を含有するエポキシ樹脂組成物を得る工程（1）、並びに、工程（1）で得られたプロパルギル基を含有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルホニウム基を導入する工程（2）により、好適に製造することができる。

上記樹脂（B）が上記不飽和二重結合を有する場合には、上記工程（1）において、上記エポキシ樹脂に、更に、エポキシ基と反応する官能基及び不飽和二重結合を有する化合物（b）を反応させることにより、上記樹脂（B）の分子中に導入することができる。

【0062】

上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、上述したポリエポキシ樹脂等を好適に使用することができる。これらのうち、硬化

性を高めるための多官能基化が可能であるノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。

【0063】

上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂の数平均分子量は、400～15000であることが好ましく、650～12000であることがより好ましい。

【0064】

上記エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物(a)（以下、「化合物(a)」と称する）としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基とプロパルギル基とをともに含有する化合物であってよく、具体的には、プロパルギルアルコール、プロパルギル酸等を挙げることができる。これらのうち、入手の容易性及び反応の容易性から、プロパルギルアルコールが好ましい。

【0065】

上記エポキシ基と反応する官能基及び不飽和二重結合を有する化合物(b)（以下、「化合物(b)」と称する）としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基と不飽和二重結合とをともに含有する化合物であってよい。具体的には、エポキシ基と反応する基が水酸基である場合には、例えば、上述のアクリルポリオールをなす水酸基を有するラジカル重合性単量体として例示したものを挙げることができる。エポキシ基と反応する基がカルボキシル基である場合には、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸；マレイン酸エチルエステル、フマル酸エチルエステル、イタコン酸エチルエステル、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル等のハーフエステル類；オレイン酸、リノール酸、リシノール酸等の合成不飽和脂肪酸；アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の天然不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0066】

上記樹脂（B）が上記不飽和二重結合を有する場合には、上記工程（1）において、上記化合物（a）と上記化合物（b）とは、両者を予め混合して反応に供してもよく、又は、上記化合物（a）と上記化合物（b）とを別々に反応に供してもよい。なお、上記化合物（a）が有するエポキシ基と反応する官能基と、上記化合物（b）が有するエポキシ基と反応する官能基とは、同一であってもよく異なってもよい。

【 0 0 6 7 】

上記工程（1）における上記化合物（a）と上記化合物（b）との配合比率は、所望の官能基含量となるように設定すればよく、例えば、上述したプロパルギル基と不飽和二重結合の含有量となるように設定すればよい。反応条件は、通常、室温又は 8 0 ～ 1 4 0 ℃ にて数時間である。また、必要に応じて触媒や溶媒等の反応を進行させるために必要な公知の成分を使用することができる。反応の終了は、エポキシ基当量の測定により確認することができ、得られた樹脂組成物の不揮発分測定や機器分析により、導入された官能基を確認することができる。かくして得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基と不飽和二重結合とを一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混合物である。この意味で、工程（1）によりプロパルギル基及び不飽和二重結合を含有する樹脂組成物が得られる。

【 0 0 6 8 】

上記工程（2）においては、上記工程（1）で得られたプロパルギル基、及び、場合により不飽和二重結合をも含有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルホニウム基を導入する。スルホニウム基の導入は、スルフィド／酸混合物とエポキシ基を反応させてスルフィドの導入及びスルホニウム化を行う方法や、スルフィドを導入した後、更に、酸又はアルキルハライド等により、導入したスルフィドのスルホニウム化反応を行い、必要によりアニオン交換を行う方法等により行うことができる。反応原料の入手容易性の観点からは、スルフィド／酸混合物を使用する方法が好ましい。

【 0 0 6 9 】

上記スルフィドとしては特に限定されず、例えば、脂肪族スルフィド、脂肪族－芳香族混合スルフィド、アラルキルスルフィド、環状スルフィド等を挙げるこ

ができる。具体的には、例えば、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、チオジエタノール、チオジプロパノール、チオジブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-ブトキシ-1-プロパノール等を挙げることができる。

【0070】

上記酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ほう酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、りん酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-β-アラニン等を挙げることができる。

【0071】

上記スルフィド/酸混合物における上記スルフィドと上記酸との混合比率は、通常、モル比率でスルフィド/酸=100/60~100/100程度が好ましい。

【0072】

上記アルキルハライドとしては特に限定されず、例えば、フッ化メチル、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化イソプロピル等を挙げることができる。

【0073】

上記工程(2)の反応は、例えば、上記工程(1)で得られたプロパルギル基、及び、場合により不飽和二重結合をも含有するエポキシ樹脂組成物と、例えば、上述のスルホニウム基含量になるように設定された所定量の上記スルフィド及び上記酸との混合物とを、使用するスルフィドの5~10倍モルの水と混合し、通常、50~90℃で数時間攪拌して行うことができる。反応の終了点は、残存酸価が5以下となることを目安とすればよい。得られた樹脂組成物中のスルホニウム基導入の確認は、電位差滴定法により行うことができる。

【0074】

スルフィドの導入後にスルホニウム化反応を行う場合も、上記に準じて行うこと

ができる。

【 0 0 7 5 】

上記樹脂（B）の製造方法を典型的に述べれば、従って、例えば、一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、プロパルギル基及び水酸基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基を含有するエポキシ樹脂組成物を得る工程（3）、並びに、上記工程（3）で得られたプロパルギル基を含有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、酸／スルフィド混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する工程（4）によって、好適に実行することができる。

【 0 0 7 6 】

上記樹脂（B）が上記不飽和二重結合を有する場合には、上記工程（3）で得られたプロパルギル基を含有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、不飽和二重結合及びカルボキシル基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基及び不飽和二重結合を含有するエポキシ樹脂組成物を得る工程（5）を、上記工程（4）の前に行うことができる。

【 0 0 7 7 】

上記樹脂（B）の製造方法においては、上述のように、スルホニウム基の導入を、プロパルギル基、及び、場合により不飽和二重結合の導入の後に行うことにより、加熱によるスルホニウム基の分解を防止することができる。

【 0 0 7 8 】

本発明の樹脂組成物の調製方法としては特に限定されず、例えば、上記樹脂（A）及び上記樹脂（B）を、室温～100℃、好ましくは30～60℃、より好ましくは40～50℃で、30分間～2時間混合し、その後、必要に応じて添加剤を加えて高速回転ミキサーで乳化する方法をとることができる。

【 0 0 7 9 】

本発明は、また、上記樹脂組成物を含むカチオン電着塗料組成物である。本発明のカチオン電着塗料組成物において、上記樹脂組成物は、他の樹脂と併用することができる。

【 0 0 8 0 】

上記カチオン電着塗料組成物は、通常のカチオン電着塗装に広く使用することができるが、耐衝撃性、耐チップング性、防食性等に優れるので、例えば、自動車車体の下塗り塗装等に好適に使用することができる。

【0081】

上記カチオン電着塗料組成物は、上記樹脂（A）の構成成分の種類や含有量、及び／又は、上記樹脂（A）と上記樹脂（B）との配合量を適宜調整することにより、耐油ハジキ性、防食性、硬化性、加工性、密着性、つきまわり性等を更に向上することができるので、これらの性質が要求される種々の塗装にも使用することができ、例えば、自動車車体塗装における中塗り塗料等に使用することも可能である。

【0082】

本発明のカチオン電着塗料組成物には、上述の樹脂組成物自体が硬化性を有するので、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性の更なる向上のために使用してもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基及び不飽和二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリトリットテトラグリシジルエーテル等に、プロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の不飽和二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

【0083】

本発明のカチオン電着塗料組成物には、不飽和結合間の硬化反応を進行させるために、硬化触媒を使用することができる。このような硬化触媒としては特に限定されず、例えば、銅、セリウム、アルミニウム、スズ、マンガン、亜鉛、コバルト、ニッケル等の酢酸塩、又は、アセチルアセトナート錯体等を挙げることができる。

これらのうち、銅のアチセルアセトン錯体、酢酸銅が好ましい。上記硬化触媒の配合量は、上記カチオン電着塗料組成物樹脂固形分100gあたり0.1～20mmolであることが好ましい。

【0084】

本発明のカチオン電着塗料組成物には、また、アミンを配合することができる。上記アミンの添加により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が増大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1級～3級の単官能及び多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ましく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数2～8のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。

【0085】

上記アミンは、直接、本発明のカチオン電着塗料組成物中に配合することができる。従来の中和型アミン系のカチオン電着塗料組成物では、遊離のアミンを添加すると、樹脂中の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明においては、このような浴安定性の阻害が生じることはない。

【0086】

上記アミンの添加量は、上記カチオン電着塗料組成物樹脂固形分100gあたり、0.3～25meqが好ましい。0.3meq/100g未満であると、つきまわり性に対して十分な効果を得ることができず、25meq/100gを超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。より好ましくは、1～15meq/100gである。

【0087】

本発明のカチオン電着塗料組成物は、必要に応じて、通常のカチオン電着塗料組成物に用いられるその他の成分を含んでいてもよい。上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、顔料、顔料分散樹脂、界面活性剤、酸化防止剤、重合

禁止剤、紫外線吸収剤等の塗料用添加剤等を挙げることができる。

【 0 0 8 8 】

上記顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；塩基性けい酸鉛、りんモリブデン酸アルミニウム等の防錆顔料；カオリン、クレー、タルク等の体質顔料等の一般にカチオン電着塗料組成物に使用されるもの等を挙げることができる。

上記顔料の配合量は、上記カチオン電着塗料組成物中、固形分として 0 ～ 5 0 重量％であることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

上記顔料分散樹脂としては特に限定されず、一般に使用されている顔料分散樹脂を使用することができる。また、樹脂中にスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂を使用してもよい。このようなスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとを反応させて得られる疎水性エポキシ樹脂に、スルフィド化合物を反応させるか、又は、上記樹脂に、一塩基酸及び水酸基含有二塩基酸の存在下でスルフィド化合物を反応させる方法等により得ることができる。

【 0 0 9 0 】

本発明のカチオン電着塗料組成物は、上記樹脂組成物に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得ることができる。カチオン電着塗装に用いる場合には、不揮発分が 1 0 ～ 3 0 % の溶液となるように調製されることが好ましい。また、上記カチオン電着塗料組成物中のプロパルギル基、不飽和二重結合及びスルホニウム基の含有量が、上記樹脂組成物における上述の含有量範囲を逸脱しないように調製されることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

本発明のカチオン電着塗料組成物を使用して電着塗装を行う場合、被塗物としては導電性のあるものであれば特に限定されず、例えば、鉄板、鋼板、アルミニウム板及びこれらを表面処理したもの、これらの成型物等を挙げることができる。

【 0 0 9 2 】

電着塗装は、被塗物を陰極として陽極との間に、通常、5 0 ～ 4 5 0 V の電圧を

印加して行う。印加電圧が50V未満であると電着が不十分となり、450Vを超えると、消費電力が大きくなり、不経済である。本発明の組成物を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、被塗物全体に均一な皮膜を形成することができる。

【0093】

上記電圧を印加する場合のカチオン電着塗料組成物の浴液温度は、通常、10～45℃が好ましい。

【0094】

電着過程は、(i) カチオン電着塗料組成物に被塗物を浸漬する過程、(ii) 上記被塗物を陰極として、陽極との間に電圧を印加し、皮膜を析出させる過程、(iii) 析出させた上記皮膜に、電圧を更に印加することにより、上記皮膜の単位体積あたりの電気抵抗値を増加させる過程、から構成されることが好ましい。また、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができる。

【0095】

上述のようにして得られる電着皮膜は、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120～260℃、好ましくは160～220℃で、10～30分間焼き付けることにより硬化させて、塗装を完了する。

【0096】

本発明のカチオン電着塗料組成物を使用した場合、硬化後の電着塗膜の膜厚は10～25 μm が好ましい。10 μm 未満であると、防錆性が不十分であり、25 μm を超えると、塗料の浪費につながる。本発明のカチオン電着塗料組成物においては、上述の電解還元反応により、電着によって被塗物表面に析出した皮膜が不導体化し、結果として、つきまわり性が飛躍的に向上することになる。従って、塗膜の膜厚が上述の範囲であっても、被塗物全体に均一な塗膜を形成することができ、十分な防錆性を発揮することができる。

【0097】

このようにして得られる塗膜が形成された被塗物は、目的に応じて必要な中塗り及び／又は上塗りが更に施される。例えば、自動車用外板の場合には、一般に、耐

チッピング性を強化するための溶剤型、水性又は粉体の中塗り塗料を塗布し焼き付けた後、更に、ベース塗料を塗布し、これを硬化させずにクリア塗料を塗布する、いわゆるウェットオンウェット方法で塗装され、その後これらの塗膜を同時に焼き付ける2コート1ベーク塗装方法を適用することができる。その際、上記ベース塗料としては水性塗料を使用し、上記クリア塗料としては、粉体塗料を使用することが、環境問題に対する配慮として好ましい。この他に、1コート塗装方法が適用されるソリッド系塗料にも使用可能である。

【0098】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0099】

(シェル用樹脂の調製)

調製例1

スルホニウム基、プロパルギル基及び長鎖不飽和脂肪酸残基を含有するカチオン電着塗料用樹脂組成物の製造

エポキシ当量201.8のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:エポトートYDCM-703、東都化成社製)3082.5gにプロパルギルアルコール621.3gとアマニ油脂肪酸535.4g、触媒としてジメチルベンジルアミン9.2gを、攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却装置を備えたセパラブルフラスコに加え、110℃にまで昇温し、2時間反応させてエポキシ当量が1850になったところで、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール311.6g、氷酢酸110g、脱イオン水329.9gを加え、75℃で6時間反応させて残存酸価が5以下であることを確認して、脱イオン水1501.2gを加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。これを、下記実施例1~22及び比較例1、2で使用した。

【0100】

(コア用樹脂の調製)

調製例2

ポリブタジエンジカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）660 gと2-ブチン-1, 4-ジオール（BASF社製）60 gをキシレン145 gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.7 gを加えた。150℃で脱水しながら7時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量6070、ガラス転移温度-21.1℃、水酸基価18.5のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例1～6で使用した。

【0101】

調製例3

不飽和脂肪族ジカルボン酸（商品名：バーサダイム216、ヘンケル白水社製）100 gと2-ブチン-1, 4-ジオール（BASF社製）23 gをキシレン25 gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.1 gを加えた。100～180℃で脱水しながら8時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量3500、ガラス転移温度-10.1℃、水酸基価32.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例7で使用した。

【0102】

調製例4

水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル（東都化成社製）54 gとポリブタジエンカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）150 gとを無触媒で混合し、触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド（ETPPI）0.16 gを混合し、100℃で10時間加熱攪拌を行った。これにより、数平均分子量4000、酸価1.0、ガラス転移温度-12.5℃、水酸基価28.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例8で使用した。

【0103】

調製例5

ポリブタジエンジカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）200 gとフェニルグリシジルエーテル32 gを混合し80℃に加熱し

た後、触媒としてジメチルベンジルアミン 0.6 g をゆっくり加え、その後、90℃～120℃で5時間加熱、攪拌することにより、数平均分子量1600、ガラス転移温度-25.0℃、水酸基価70.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例9及び10で使用した。

【0104】

調製例6

ポリブタジエンジカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）600gとビスフェノールF（商品名：YDF170、東都化成社製）160gを混合し、触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド（ETTPi）2.7gを加え、100℃で5時間加熱攪拌を行った。アマニ油脂肪酸88gを加えて100℃～140℃で8時間加熱攪拌を行った。これにより、数平均分子量6400、ガラス転移温度5.0℃、水酸基価70.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例11で使用した。

【0105】

調製例7

アジピン酸194gと2-ブチン-1,4-ジオール（BASF社製）152gをトルエン200gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.1gを加えた。100～180℃で脱水しながら8時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量1322、ガラス転移温度0.5℃、水酸基価85.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。

下記実施例12で使用した。

【0106】

調製例8

高級ジカルボン酸（商品名：IPU22、岡村製油社製）95.2gと2-ブチン-1,4-ジオール（BASF社製）33.5gをメチルイソブチルケトン200gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.3gを加えた。100～130℃で脱水しながら3時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量1322、ガラス転移温度8.0℃、水酸基価85.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。

下記実施例13で使用した。

【0107】

調製例9

ポリブタジエンジカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）660gとネオペンチルグリコール72gをメチルイソブチルケトン145gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.7gを加えた。150℃で脱水しながら7時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量7070、ガラス転移温度-28.0℃、水酸基価15.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例14で使用した。

【0108】

調製例10

ポリブタジエンジカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）547gと水添ビスフェノールA（商品名：リカピノールHB、新日本理化社製）142gをメチルイソブチルケトン109gに溶解させ、ここにp-トルエンスルホン酸0.54g、メトキノン0.34gを加え、100～160℃で脱水しながら8時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量4200、ガラス転移温度-15.5℃、水酸基価26.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例15で使用した。

【0109】

調製例11

ポリブタジエンジカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）580gと水添ビスフェノールA（商品名：リカピノールHB、新日本理化社製）75.6g、2-ブチン-1,4-ジオール（BASF社製）26gをメチルイソブチルケトン116gに溶解させ、ここにp-トルエンスルホン酸0.58g、メトキノン0.34gを加え、100～160℃で脱水しながら8時間還流して縮合させた。

理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量4900、ガラ

ス転移温度-14.0℃、水酸基価22.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例16で使用した。

【0110】

調製例12

ポリブタジエンジオール（商品名：NISSO PB-G2000、日本曹達社製）200gとジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）11.6gを脱水処理したメチルイソブチルケトン24gに溶解させて、60～70℃で4.5時間加熱攪拌を行った。これにより、数平均分子量7000、ガラス転移温度10.0℃、水酸基価16.0のポリウレタンポリオール樹脂を得た。下記実施例17で使用した。

【0111】

調製例13

ポリブタジエンジオール（商品名：NISSO PB-G2000、日本曹達社製）200gとジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）23.7gを脱水処理したメチルイソブチルケトン76gに溶解させて、100℃で7時間加熱攪拌を行った。これにより、数平均分子量31000、ガラス転移温度10.0℃、水酸基価3.6のポリウレタンポリオール樹脂を得た。下記実施例18で使用した。

【0112】

調製例14

調製例1で得たポリエステル樹脂160g及びジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）2.3gをキシレン30gに溶解させて、75℃で2.5時間加熱攪拌を行ったのち減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量9400、ガラス転移温度3.0℃、水酸基価3.0のポリウレタンポリオール樹脂を得た。下記実施例19で使用した。

【0113】

調製例15

ポリブタジエンジオール（商品名：NISSO PB-G2000、日本曹達社製、数平均分子量1930、ガラス転移温度-21.0℃、水酸基価58.0）

を用意した。下記実施例20で使用した。

【0114】

調製例16

ポリブタジエンポリカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）100gとポリカーボネート樹脂（商品名：CD210、ダイセル化学工業社製）104gとをメチルイソブチルケトン145gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.7gを加えた。150℃で脱水しながら7時間還流して縮合した。理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量4300、ガラス転移温度10.0℃、水酸基価93.0のポリカーボネートポリオール樹脂を得た。下記実施例21で使用した。

【0115】

調製例17

ポリブタジエンポリカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）100gとトリエチレングリコール18gとをメチルイソブチルケトン145gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.7gを加えた。150℃で脱水しながら7時間還流して縮合した。理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量4800、ガラス転移温度-15.0℃、水酸基価26.0のポリエーテルポリオール樹脂を得た。下記実施例22で使用した。

【0116】

調製例18

ポリブタジエンポリカルボン酸（商品名：NISSO PB-C1000、日本曹達社製）708.6gとジプロピレングリコール99.7gとをメチルイソブチルケトン130gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.7gを加えた。100～160℃で脱水しながら8時間還流して縮合した。理論量の水が生成した時点で減圧下に脱溶剤を行い、数平均分子量5600、ガラス転移温度-10℃、水酸基価20のポリエステルポリオール樹脂を得た。下記実施例23で使用した。

【0117】

（樹脂組成物及びカチオン電着塗料組成物の調製）

実施例 1～23

上記により得られたコア用樹脂及びシェル用樹脂とを混合し、樹脂固形分総量 100 重量%に対し、触媒としてアルミニウムアセトナート錯体を 0.3 重量% 加え、高速回転ミキサーで 1 時間攪拌して乳化することにより、樹脂組成物を得た。表 1 に、コア用樹脂及びシェル用樹脂の樹脂固形分総量に対するコア用樹脂の固形分を示すが、上記コア用樹脂及び上記シェル用樹脂は、この表 1 に示す量となるように加えた。得られた樹脂組成物の樹脂固形分は、20 重量%であった。

得られた樹脂組成物に、樹脂固形分 100 重量%に対し、触媒として酢酸セリウム 0.3 重量%、酢酸銅 0.2 重量%を加え、更に表 1 に示す場合には、アミンとして N-メチルエタノールアミンをカチオン電着塗料組成物樹脂固形分 100 g あたり 8 meq となるように加え、高速回転ミキサーを用いて 30℃ で 1 時間攪拌して、カチオン電着塗料組成物を得た。

【0118】

比較例 1～2

コア用樹脂を使用しないことの他は、実施例と同様にして、樹脂組成物及びカチオン電着塗料組成物を得た。

【0119】

(評価用塗膜の作製)

鋼板 (JIS G 3141 SPCC-SD、日本ペイント社製サーフダイン SD-5000 処理) を陰極とし、ステンレス容器を陽極として、立ち上げ時間 0.5 分、維持時間 2.5 分及び乾燥膜厚 15 μ m となるように所定電圧にて電着塗装を行った。被塗装物を電着浴から引き上げ、水洗し、170℃、180℃、190℃でそれぞれ 25 分間焼き付け、電着塗膜を得た。

【0120】

(評価)

下記の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(1) ゲル分率

上記により得た電着塗膜をソックスレー抽出器に入れ、アセトン/メタノール＝

1/1（重量比）の混合液を用いて還流条件下6時間抽出し、塗膜のゲル分率を次式に従い算出した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = [\text{抽出後重量 (g)} / \text{抽出前重量 (g)}] \times 100$$

【0121】

（2）耐インパクト性

上記により得た電着塗膜の上方30cm、40cm、50cmの高さから500gのおもりを落とし、塗膜表面の剥離を生じなかった落下位置の最高の高さを決定した。

【0122】

（3）防食性

上記により得た電着塗膜について、素地に至る長さ約10cmの傷を3cm感覚で塗板に入れたものを3%NaCl水溶液に浸漬し、密閉後55℃で10日間放置した後、テープを密着させて剥がし、電着塗膜の剥離幅を測定することにより、防食性を評価した。結果を下記の基準により表す。

○：剥離幅は片側3mm以下である。

△：剥離幅は片側3mmを超え、5mm未満である。

×：剥離幅は片側5mm以上～全面である。

【0123】

【表1】

	コア	コア量	アミン	ゲル分率			耐インパクト性(500g, 表)			防食性		
				170	180	190	170	180	190	170	180	190
実施例 1	調製例2のコア	9%	—	96	97	99	50	50	50	○	○	○
2	調製例2のコア	9%	6%	90	93	94	50	50	50	△	○	○
3	調製例2のコア	17%	—	97	98	99	50	50	50	○	○	○
4	調製例2のコア	17%	6%	97	100	100	50	50	50	○	○	○
5	調製例2のコア	25%	—	99	100	100	50	50	50	○	○	○
6	調製例2のコア	25%	6%	84	99	100	50	50	50	○	○	○
7	調製例3のコア	25%	—	85	89	100	50	50	50	○	○	○
8	調製例4のコア	17%	—	92	93	96	50	50	50	△	○	○
9	調製例5のコア	17%	—	95	99	100	50	50	50	△	○	○
10	調製例5のコア	17%	6%	86	96	100	50	50	50	×	○	○
11	調製例6のコア	17%	6%	86	96	100	50	50	50	×	○	○
12	調製例7のコア	17%	—	50	78	100	50	50	50	×	○	○
13	調製例8のコア	17%	6%	79	91	100	50	50	50	△	○	○
14	調製例9のコア	17%	6%	88	91	100	50	50	50	○	○	○
15	調製例10のコア	17%	6%	80	90	100	50	50	50	○	○	○
16	調製例11のコア	17%	6%	88	95	100	50	50	50	○	○	○
17	調製例12のコア	17%	6%	91	98	100	50	50	50	○	○	○
18	調製例13のコア	17%	6%	92	95	100	50	50	50	○	○	○
19	調製例14のコア	17%	6%	87	97	100	50	50	50	○	○	○
20	調製例15のコア	17%	—	98	100	100	50	50	50	○	○	○
21	調製例16のコア	17%	6%	97	97	100	50	50	50	○	○	○
22	調製例17のコア	17%	6%	86	95	100	50	50	50	○	○	○
23	調製例18のコア	17%	3%	92	98	100	50	50	50	○	○	○
比較例 1	使用せず	—	—	97	97	100	30	30	30	×	○	○
2	使用せず	—	6%	91	99	100	30	30	30	×	○	○

【0124】

実施例 1 ～ 2 3 により得られた本発明の樹脂組成物からなるカチオン電着塗料組成物を用いて電着塗装した場合には、比較例 1 ～ 2 に得られたコア用樹脂を含まない場合に比べ、硬化性は同等であるにもかかわらず、耐インパクト性に優れていた。

【 0 1 2 5 】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、上述の構成よりなるので、高い硬化性を有し、所望のつきまわり性及び防食性が得られるとともに、耐インパクト性、耐チップング性等の柔軟性にも優れる塗膜を得ることができる。また、本発明の範囲内で、構成樹脂の種類や含有量を適宜調整することにより、耐水性、防食性、硬化性、耐油ハジキ性、加工性、密着性等を更に向上することができるので、目的に応じた塗装を幅広く可能にするものであり、例えばカチオン電着塗料に好適に使用することができる。

本発明のカチオン電着塗料組成物は、本発明の上記樹脂組成物を含むものであるので、上記樹脂組成物の特性を発揮することができ、例えば自動車車体の下塗り塗装等の、高い耐衝撃性、防食性が要求される場合をはじめ、本発明の樹脂組成物を適宜調整することにより、工業的な塗装に広く使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 つきまわり性及び防食性に優れるとともに、塗膜の耐衝撃性にも優れた樹脂組成物、及び、これを含むカチオン電着塗料組成物の提供。

【解決手段】 樹脂（A）及び樹脂（B）を構成成分として含む樹脂組成物であって、上記樹脂（A）は、数平均分子量 1 0 0 0 ～ 3 5 0 0 0 であり、下記（A 1）並びに（A 2）：

（A 1）ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリオール

（A 2）上記（A 1）と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、アルコール並びにこれらの混合物との反応によって得られるポリマー

からなる群より選択される少なくとも 1 つであって、上記樹脂（B）は、分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基を有するものである樹脂組成物。

【選択図】 なし

特 2000-358901

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-358901
受付番号	50001519683
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年12月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月27日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230054]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
氏 名	日本ペイント株式会社